

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182671

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/48

H01M 4/58

(21)Application number : 10-353145

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1998

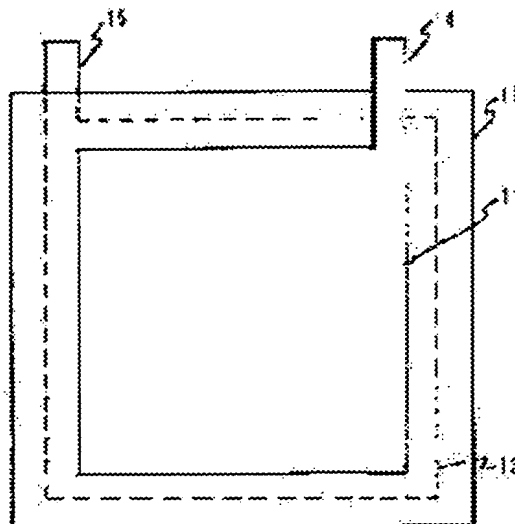
(72)Inventor : MAEKAWA YUKIO
NAKAMURA SHIGERU

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery excellent in the over-charging safety, free of the risk of liquid leak, capable of operating at room temp., and suppressing dendritic growth of lithium metal during charging and discharging.

SOLUTION: A non-aqueous secondary battery is equipped with a negative electrode sheet 13 containing a negative electrode material capable of occluding and releasing lithium, a positive electrode sheet 11 containing a positive electrode active material, and a non-aqueous electrolyte, characterized by that, a) the positive electrode active material consists of a metal oxide or metal sulfide containing at least one of the vanadium, copper, iron, titanium, molybdenum and chromium and not substantially containing previously any lithium committing itself to the charge and discharge, b) a metal foil chiefly containing lithium is affixed previously to the negative electrode sheet, and c) the non-aqueous electrolyte is of gel form containing organic polymer, aprotic solvent and ammonium salt or alkali metal or alkali earth metal salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182671

(P2000-182671A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/48		4/48	5 H 0 2 9
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-353145

(22) 出願日 平成10年12月11日 (1998.12.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 前川 幸雄

東京都港区西麻布2丁目26番30号 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 中村 茂

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

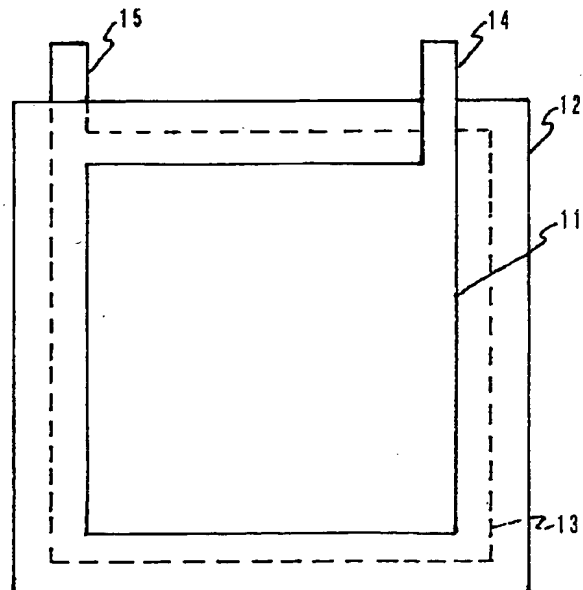
【課題】過充電安全性に優れ、液漏れがなく、常温作動可能であり、かつ、充放電中のリチウム金属の樹枝状成長が抑制された非水二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料含有シート（負極シート）、正極活物質含有シート（正極シート）および非水電解質を有する非水二次電池において、

a) 正極活物質がバナジウム、銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウムを予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物であり、

b) 負極シートにリチウムを主体とした金属箔が予め貼付され、かつ、

c) 非水電解質が有機ポリマー、非プロトン性溶媒およびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料含有シート（負極シート）、正極活物質含有シート（正極シート）および非水電解質を有する非水二次電池において、

a) 正極活物質がバナジウム、銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウムを予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物であり、

b) 負極シートにリチウムを主体とした金属箔が予め貼付され、かつ、

c) 非水電解質が有機ポリマー、非プロトン性溶媒およびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 リチウムを主体とした金属箔を貼付する負極シートの部位が負極材料が塗布されている合剤層上であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 リチウムを主体とした金属箔を貼付する負極シートの部位が正極シートに対向していない面の負極集電体金属上であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 負極シートが、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を主体とした層と少なくとも1層の水不溶性の粒子を含む補助層を有する多層構成であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項5】 該補助層に含まれる水不溶性の粒子が導電性の粒子と実質的に導電性を持たない粒子により混合されていることを特徴とする請求項4記載の非水二次電池。

【請求項6】 リチウムを主体とした金属箔を貼付する負極シートの部位が請求項4または5に記載の補助層上である請求項4または5に記載の非水二次電池。

【請求項7】 負極材料の少なくとも1種が、ケイ素、ゲルマニウム、錫、および鉛から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物である請求項1～6のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項8】 負極材料の少なくとも1種が、一般式(1)

$$\text{SnM}^1\text{M}^2\text{O}_x$$
で示される非晶質酸化物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の非水二次電池。〔式中M¹は、Al、B、P、SiおよびGeから選ばれる少な

くとも1種以上の元素、M²は周期律表1族元素、第2族元素、第3族元素およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を表し、dは0.2以上2以下の数字、eは0以上1以下の数字で、かつ、0.2 ≤ d + e ≤ 2であり、fは1以上6以下の数字を表す〕

【請求項9】 負極材料の少なくとも1種が、炭素材料である請求項1～8のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項10】 該炭素材料が黒鉛構造を含むことを特徴とする請求項9に記載の非水二次電池。

10 【請求項11】 該炭素材料が粒状体、微小球状体、平板状体、繊維状体またはウィスカー状体であることを特徴とする請求項9または10に記載の非水二次電池。

【請求項12】 負極材料として請求項7に記載のケイ素、ゲルマニウム、錫および鉛から選ばれる少なくとも1種の元素を含む化合物材料、請求項8に記載の一般式(1)で示される非晶質複合酸化物材料および請求項9、10または11に記載の炭素材料から選ばれる材料を2種以上組合せて用いることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の非水二次電池。

20 【請求項13】 負極シートにリチウムを主体とする金属箔を重ね合わせ、これと正極シートおよびゲル電解質を用いて非水二次電池を組み立てた後、放電することにより、リチウムが正極シートに電気化学的に挿入されることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の非水二次電池。

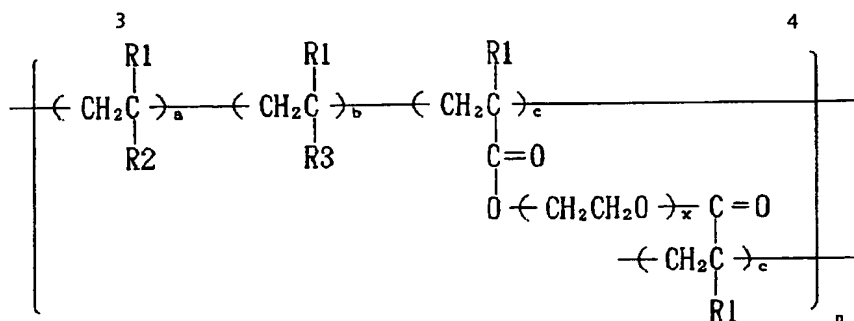
【請求項14】 有機ポリマーが活性水素を含まない極性基を含有する側鎖を持ち、かつ架橋されていることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の非水二次電池。

30 【請求項15】 有機ポリマーがビニル基とオリゴ（オキシアルキレン）基を含有する第一のモノマー、ビニル基とカーボネート基またはシアノ基のいずれかの極性基を含有する第二のモノマー、複数のビニル基を含有する第三のモノマーの共重合体であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項16】 請求項15に記載の共重合体において、第一および第二のモノマーのビニル基がアクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれる少なくとも1種の官能基から誘導されていることを特徴とする請求項15に記載の非水二次電池。

40 【請求項17】 請求項15に記載の共重合体が、一般式(2)で表される構造を含有することを特徴とする請求項15記載の非水二次電池。一般式(2)

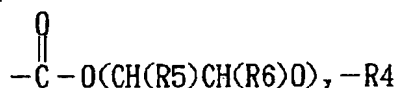
〔化1〕



式中R1は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、R2は一般式(3)で表される構造を含有する基を表す。

一般式(3)

【化2】



式中、R4は炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、炭素数1以上10以下のアリール基もしくはアラルキル基または炭素数1以上10以下のフッ素化アリール基を表す。R5は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、R6はR5と同義である。R3は-CN又は一般式(4)で表される構造を含有する基を表す。

一般式(4)

【化3】



x、y、zは同一もしくは異なる1以上20以下の整数であり、a、b、cはそれぞれ第一、第二、第三のモノマーのモル分率(百分率)であり、nは重合度を表す。

【請求項18】 請求項17の共重合体が、第一のモノマー：2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマー：エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、第三のモノマー：トリ(エチレングリコール)ジメタクリレートの重合体で構成されている請求項17記載の非水二次電池。

【請求項19】 請求項17の共重合体が、第一のモノマー：2-エトキシエチルアクリレート、第二のモノマー：アクリロニトリル、第三のモノマー：トリ(エチレングリコール)ジメタクリレートの重合体で構成された架橋ポリマーネットワークである請求項17記載の非水二次電池。

【請求項20】 有機ポリマーがアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体である請求項1~13のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項21】 有機ポリマーがエチレンオキサイドま

たはプロピレンオキサイドの単独重合体またはそれらの共重合体である請求項1~13のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項22】 請求項21に記載の単独重合体または共重合体が側鎖として $-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2-$ を有するポリマーであることを特徴とする請求項21に記載の非水二次電池。

【請求項23】 有機ポリマーがフッ化ビニリデンの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体である請求項1~13のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項24】 有機ポリマーがポリシロキサンまたはその誘導体である請求項1~13のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項25】 有機ポリマーがポリフォスファゼンまたはその誘導体である請求項1~13のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項26】 正極活物質が実質的に非晶質である請求項1~25のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項27】 セパレーターが併用されていることを特徴とする請求項1~26のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項28】 リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料含有シート(負極シート)、正極活物質含有シート(正極シート)ならびに有機ポリマー、非プロトン性溶媒およびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質である非水電解質を有する非水二次電池の製造方法において、

a) 正極活物質がバナジウム、銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウムを予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物であり、

b) 負極シートに負極材料を主体とした層以外に少なくとも1層の水不溶性の導電性粒子を含有する補助層を設け、

c) 負極シート上にリチウムを主体とした金属箔をその全面、ストライプ状、棒状および円板状のうち、少なくとも1種のパターンで重ね合わせることによって貼付し、かつ、

d) 非水二次電池を組み立てた後、放電することによって負極上のリチウムを正極シートに挿入する非水二次電池の製造方法。

【請求項 29】 リチウムを主体とした金属箔を重ね合わせる部位が請求項 28 記載の補助層上であることを特徴とする請求項 28 記載の非水二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水二次電池に関するものであり、特に過充電安全性に優れた、液漏れのない新規非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯型のパソコンや携帯電話の普及に伴い、二次電池の高エネルギー密度化に対する要望が強まり、高エネルギー密度が可能なシリンダー型や角型のリチウムイオン非水二次電池の開発が広範に行われ小型二次電池の主役の座を占めるに至っている。現在、市販されているシリンダー型や角型のリチウムイオン非水二次電池の主要構成は、正極活物質： LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有金属酸化物／電解液：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低分子溶剤、リチウム塩／負極活物質：リチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料となっている。

【0003】電解液の溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低分子溶剤を主に使用する電池では、液漏れの問題が避けられない。さらに、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有金属酸化物から構成された正極活物質とリチウムを吸蔵、放出可能な炭素材料を組み合わせているリチウムイオン非水二次電池電池では、リチウムはすべて正極活物質から充電によって供給されるため、過充電によって結晶構造保持の限界量以上のリチウムが放出されると、リチウム含有金属酸化物の結晶構造が破壊されるためサイクル特性の低下をもたらす、さらに、高温安定性の低下が起こる。例えば、 LiCoO_2 は $\sim 220^\circ\text{C}$ 、 LiNiO_2 は $\sim 260^\circ\text{C}$ で、結晶構造が維持できなくなり、酸素を放出して激しく分解することが知られている（ジェイ．アール．ダーンら、ソリッド．ステート．イオニクス 69 巻、265 頁、1994 年）。更なる充電でリチウムが放出されると常温でも構造の破壊と分解が起こるため、 LiCoO_2 系や LiNiO_2 系金属酸化物で正極活物質とするリチウムイオン非水二次電池では過充電が安全性確保の極めて重大な問題となる。

【0004】このような問題にも拘わらず、現行のリチウムイオン非水二次電池が主役の座を占めている第一の理由は、金属リチウムあるいはリチウム合金を負極に使用するリチウムを負極から供給するシステムでは、充放電中にリチウム金属の樹枝状の成長による内部ショート

の理由は、現行の低分子溶媒からなる電解質に換えて液漏れの問題を根本的に解決するポリマー電解質を使用すると、同じ正・負極活物質では容量が低下することである。第三の理由は現在の主流である 3～4V 級で駆動する半導体に必要な電圧を単セルで確保するために必要な電圧を確保するため、高い電圧の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有金属酸化物からなる正極活物質が必須のためである。

【0005】液漏れの問題を根本的に解決する技術としてゲルポリマー電解質の利用が提案されており、正極活物質： LiCoO_2 ／アクリレート系ゲル、リチウム塩、可塑剤複合体／負極活物質：炭素質材料の構成（米国特許第 5,609,974 号、同第 5,603,982 号）、正極活物質：リチウムマンガン酸化物／ビニリデンフルオライド・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、リチウム塩、可塑剤複合体／負極活物質：炭素質材料の構成（特開平 9-22,736 号、同 9-35,749 号）などの非水二次電池が提案されているが、実用されているリチウムイオン非水二次電池（電解液の溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低分子溶剤を主に使用、正極材料はコバルトまたはマンガン系リチウム含有金属酸化物、負極材料はリチウムを挿入・放出できる焼成炭素質材料）よりも容量が低下するし、リチウムがすべて正極活物質から充電によって供給される構成のため、過充電安全性が問題となる。

【0006】液漏れの問題をゲルポリマー電解質を使用して根本的に克服し、高容量を確保する非水二次電池として、正極活物質：金属酸化物材料／ゲルポリマー電解質／負極材料：リチウム金属、リチウム合金の構成（特開平 8-287,949 号、同 8-306,389 号、同 9-97,618 号、同 9-45,340 号、同 9-147,863 号）が提案されている。更に高容量のポテンシャルを持つ次世代非水二次電池として、正極材料をこれまでの金属酸化物に代替してイオウ含有化合物を用い、正極材料：イオウ含有化合物／ゲルポリマー電解質／負極活物質：リチウム金属、リチウム合金の構成の非水二次電池の構成（米国特許第 5,460,905 号、同第 5,462,566 号、同第 5,529,860 号、同第 5,601,947 号、同第 5,648,187 号）が提案されている。しかし、これらに使用されている負極材料の Li 金属は、単位体積当たりの比容量、単位重量当たりの比容量が現在実用中の炭素質材料に比べ著しく大きく、高容量を確保するための利点を持っている半面、充放電中にリチウム金属の樹枝状の成長による内部ショート

【0007】リチウム金属やリチウム合金からなる負極材料を真性ポリマー電解質（低分子溶剤を含まないポリマー電解質）と組み合わせ、充放電中のリチウム金属の樹枝状の成長を抑制する非水二次電池（ジャーナル オブ エレクトロケミカルソサエティ 132, 6, 1333 (1985)、ジャーナル オブ パワー ソーシズ, 54, 163 (1995)、同43, 89 (1993)、欧州特許第213, 985号、同第357, 859号）が提案されている。しかし、この非水二次電池には低分子溶剤を含まない真性ポリマー電解質が使用され

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、過充電安全性に優れ、液漏れがなく、常温作動可能であり、充放電中のリチウム金属の樹枝状成長が抑制された非水二次電池を得ることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料含有シート（負極シート）、正極活物質含有シート（正極シート）および非水電解質を有する非水二次電池において、

a) 正極活物質がバナジウム、銅、鉄、チタニウム、モリブデンおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、かつ、充放電に関与するリチウムを予め実質的に含有しない金属酸化物または金属硫化物であり、

b) 負極シートにリチウムを主体とした金属箔が予め貼付され、かつ、

c) 非水電解質が有機ポリマー、非プロトン性溶媒およびアンモニウム塩またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩を含むゲル電解質であることを特徴とする非水二次電池により達成することができた。

【0010】以下本発明の非水二次電池について詳述する。本発明の第一の目的である過充電安全性に優れた非水二次電池は、正極活物質に LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 のような充放電に関与するリチウムを予め含有している金属酸化物を用いて、充放電に必要なリチウムを正極から供給する現行のシステムに換えて、充放電に必要なリチウムを負極から供給するシステムとすることにより実質的に達成される。充放電に必要なリチウムを負極から供給するシステムは、具体的にはバナジウム・銅・鉄・チタニウム・モリブデン・クロムの少なくとも1種の原子を含み充放電に関与するリチウムを予め含有しない金属酸化物・金属硫化物を正極活物質とする含有正極シートを使用し、リチウムを吸蔵、放出可能な負極材料を含有する負極シートにリチウムを主体とした金属箔をあらかじめ貼付することによって充放電に必要なリチウムを供給することによって実現され

る。

【0011】本発明で用いられる可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できるバナジウム・銅・鉄・チタニウム・モリブデン・クロムの少なくとも1種の原子を含み、充放電に関与するリチウムを予め含有しない金属酸化物・金属硫化物からなる正極活物質は、過充電安全性の抜本的向上の特徴を持っており、さらに昨今の電子技術の進展によって2000年台には出現が確実視されている2.4V、1.2V駆動半導体適合性、アルカリマンガ

ン乾電池との互換適合性を持つ二次電池とする可能性を持つ。

【0012】バナジウム・銅・鉄・チタニウム・モリブデン・クロムの少なくとも1種の原子を含み充放電に関与するリチウムを予め含有しない金属酸化物材料、金属硫化物材料として好ましい正極活物質は、V含有酸化物（特開昭48-54, 443号、同57-212, 778号、同59-134, 561号、同62-290, 075号、同63-69, 154号、同63-69, 155号、同63-226, 882号、特開平1-159, 971号、同1-227, 356号、同1-227, 357号、同2-12, 768号、同2-12, 769号、同2-49, 364号、同2-33, 868号、同2-68, 868号、同2-109, 272号、同2-152, 163号、同2-158, 056号、同3-1, 443号）、Cu含有酸化物（特開昭58-1, 971号、同59-151, 761号、同60-10, 558号、同62-47, 973号、同62-200, 661号）、Fe含有硫化物（特開昭57-174, 863号、同57-194, 459号、同58-150, 269号、同59-91, 670号、同61-66, 363号）、チタニウム含有硫化物（特開昭60-65, 461号、同61-99, 271号、同62-139, 262号、同62-259, 348号、同63-121, 259号、特開平1-264, 171号）、モリブデン含有硫化物および酸化物（特開昭55-69, 963号、同55-69, 964号、同60-49, 573号、同61-176, 071号、同62-226, 560号、同63-228, 573号、特開平1-124, 968号、同2-87, 463号）、クロム含有酸化物（特開昭47-9, 377号、同62-110, 272号、同62-113, 364号、同62-113, 365号、同62-113, 366号、特開平1-31, 350号）等が挙げられるが、これらの複合物でもよい。

【0013】金属酸化物材料、金属硫化物材料は結晶質でもよいが非晶質が好ましい。ここで言う非晶質とは $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 θ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見

られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であり、さらに好ましくは5倍以下であり、特に好ましくは、結晶性の回折線を有さないことである。

【0014】非晶質を得る方法としては、高温融液をセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることができる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラ法を用いることができる。焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。さらにより簡便には、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 TeO_2 などの編目形成剤を加えて熔融し、冷却することによって得ることができる。熔融温度としては300℃以上1000℃以下であることが好ましく、かつ熔融時間としては10分以上10時間以下であることが好ましい。

【0015】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50 μm が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50 m^2/g が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

【0016】本発明の第二の目的であるリチウム金属の樹枝状成長が抑制された非水二次電池は、リチウムを主体とした金属箔を負極材料を主体とした合剤層単層構成または、負極材料を主体とした合剤層と補助層との多層構成の負極シートと組み合わせることにより実質的に達成される。好ましいリチウムを主体とした金属箔の量は負極材料と正極材料の種類によって選択される。

【0017】リチウムを主体とした金属箔は、負極シートに重ね合わせられ、正極シート、ゲル電解質シートと共に非水二次電池を組立てた後、放電した後、エージングすることにより、電極材料に吸蔵される。エージングは0~80℃の間で1時間から10日間が好ましいが、10~60℃の間で4時間から2日間が特に好ましい。本発明の電池は組立後すぐに充放電が可能であるが、エージングした後、充放電することが好ましい。

【0018】リチウムを主体とした金属箔を圧着する部分は、負極シート上であれば任意の位置でよいが、好ましくは負極材料の塗布されている負極合剤層上又は負極材料の塗布されていない集電体金属上(特に、正極シートに対向していない面)であり、より好ましくは負極合

剤層上である。重ね合わせパターンは厚さ一定の金属箔を負極シート全面に重ね合わせることが好ましいが、負極シート全面でなくストライプ状(縦・横)、棒状、円板状など部分的な重ね合わせも用いられ得る。ストライプの重ね合わせの間隔は一定であることが好ましいが、一定でなくともよい。また、縦方向と横方向とを組み合わせた格子状のパターンを用いることもできる。リチウムを主体とした金属箔を負極材料に重ね合わせる方法としては、ロール転写法あるいはボード転写法が用いられる。

【0019】ロール転写法とは任意の大きさに切断した金属箔をロールにいったん張り付けた後、カレンダープレスしながら連続的に負極シート上に貼り付ける方法である。ロールは双ローラーを用いることが張り付き性向上の観点から好ましい。ロールの大きさは任意でよいが、直径0.5~100cmのものを用いることが好ましく、より好ましくは1~50cmのものである。ロール材質はリチウムと反応しにくい材質が好ましく、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)、ポリイミド、ポリカーボネートなどのポリマーやステンレス、モリブデン等の金属製のものが好ましい。ボード転写法とは任意の大きさに切断した金属箔を平面上にいったん張り付けた後、プレスしながら負極シート上に貼り付ける方法である。ボードの材質はロール材質と同様のものが好ましい。

【0020】リチウムを主体とした金属箔として好ましいものは、例えば、 $Li-Al$ 、 $Li-Al-Mn$ 、 $Li-Al-Mg$ 、 $Li-Al-Sn$ 、 $Li-Al-In$ 、 $Li-Al-Cd$ などであり、リチウムと合金可能な金属として好ましいものは、例えば、 Al 、 $Al-Mn$ 、 $Al-Mg$ 、 $Al-Sn$ 、 $Al-In$ などである。金属箔のリチウム含量は90%以上であることが好ましく、98%以上であることが最も好ましい。リチウム箔の厚さは均一性の観点から重要であり、1~100 μm であることが好ましく、5~50 μm 以下であれば更に好ましく、10~40 μm 程度が最も好ましい。

【0021】リチウムを主体とした金属箔は負極材料を含む合剤層上に直接圧着してもよいが、リチウムと負極材料とが発熱を伴って急激に反応することを避けるために、合剤層上にさらに少なくとももう一層の水不溶性の粒子を含み、実質的に負極材料を含有しない補助層を設け、その上に圧着することが好ましい。

【0022】本発明に於いて、負極シートに設けられた補助層は少なくとも一層からなり、同種又は異種の複数層により構成されていてもよい。これらの補助層は実質的に電子伝導性を持たない絶縁性の層であってもよいし、導電性の層であってもよい。更に、導電性の層と絶縁性の層とが積層した形態であってもよい。補助層の厚みは、0.2 μm 以上40 μm 以下が好ましく、0.3 μm 以上20 μm 以下がより好ましい。

【0023】補助層は、水不溶性の絶縁性粒子、水不溶性の導電性粒子のほか有機ポリマー材料から構成されるのが好ましい。本発明の水不溶性の絶縁性粒子としては、無機物粒子、有機物粒子を挙げることができる。

【0024】無機物粒子としては金属および非金属元素のカルコゲナイド（例えば、硫化物、酸化物）、炭化物、ケイ化物、窒化物を挙げることができる。カルコゲナイドでは酸化物が好ましく、還元されにくい酸化物が好ましい。これらの酸化物としては、例えば、 Al_2O_3 、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 BaO 、 BeO 、 CaO 、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2O 、 In_2O_3 、 MgO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 が挙げられる。これらの中で、 Al_2O_3 、 BaO 、 BeO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 SiO_2 、 SrO 、 ZrO_2 が特に好ましい。これらの酸化物は、単独であっても、複合酸化物であっても良い。複合酸化物として好ましい化合物としては、ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、ステアタイト（ $MgO \cdot SiO_2$ ）、フォルステライト（ $2MgO \cdot SiO_2$ ）、コーゼライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ）等を挙げることが出来る。炭化物、珪化物、窒化物のなかでは、 SiC 、窒化アルミニウム（ AlN ）、 BN 、 BP が絶縁性が高くかつ化学的に安定で好ましく、特に BeO 、 Be 、 BN を焼結助剤として用いた SiC が特に好ましい。これらの絶縁性の無機化合物粒子は、生成条件の制御や粉碎等の方法により、 $0.1\mu m$ 以上、 $20\mu m$ 以下、特に好ましくは $0.2\mu m$ 以上、 $15\mu m$ 以下の粒子にして用いる。

【0025】有機物粒子としては架橋されたラテックス又はフッ素樹脂の粉状体が好ましく、 $300^\circ C$ 以下で分解したり皮膜を形成しないものが好ましい。より好ましいのはテフロン微粉末である。

【0026】水不溶性の導電性粒子としては、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子、炭素繊維や、金属、金属酸化物、金属繊維を挙げることが出来るが、リチウムとの反応性の低い炭素粒子、金属粒子が好ましい。

【0027】炭素粒子としては従来電極活物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる公知の炭素材料を用いることが出来る。これらの材料としてはサーマルブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラック、ランプブラックなどのカーボンブラック、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛などの天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等があげられる。これらの炭素粒子を有機ポリマー材料と混合分散するためには、カーボンブラックと黒鉛を併用するのが好ましい。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。炭素粒子は、 $0.01\mu m$ 以上、 $20\mu m$ 以下が好ましく、 $0.02\mu m$ 以上、 $10\mu m$ 以下の粒子がより好ましい。

【0028】金属粉末としては、リチウムとの反応性が

低く合金を形成しにくい、銅、ニッケル、鉄、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が $0.02\mu m$ 以上、 $20\mu m$ 以下が好ましく、 $0.1\mu m$ 以上、 $10\mu m$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていないものが好ましく、酸化されているときには還元雰囲気中で熱処理することが好ましい。

【0029】補助層に含まれる導電性粒子の割合は2.5重量%以上、96重量%以下が好ましく、5重量%以上、95重量%以下がより好ましく、10重量%以上、93重量%以下が特に好ましい。

【0030】本発明の補助層に実質的に導電性を持たない粒子および/または導電性の粒子とともに使用される有機ポリマー材料としては、後で述べるゲル電解質を構成する有機ポリマーや電極合剤を形成する時に用いる結着剤を挙げることができる。粒子と有機ポリマーの比率は両者の総重量に対して、粒子が40重量%以上96重量%以下が好ましく、50重量%以上94重量%以下がより好ましい。

【0031】補助層の塗設方式は、集電体上に、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な負極材料を塗設した後に、補助層を順次塗設する逐次方式でもよいし、合剤層と補助層を同時に塗設する同時塗布方式であってもよい。

【0032】本発明に用いられる負極材料はリチウムを吸蔵・放出可能な化合物であればよい。特に、ケイ素・ゲルマニウム・錫・鉛などリチウムとリチウムがイオン化された金属間化合物形成可能な非酸化物系材料、無機酸化物、無機カルコゲナイド、炭素質化合物が好ましい。

【0033】ケイ素・ゲルマニウム・錫・鉛の原子を含む材料は高容量であり好ましい。炭素材料はリチウムイオン二次電池負極材料としての理論容量は 372mAh/g (C_6Li)であるが、リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は 4000mAh/g をこえ、カーボンのそれより大幅に大きく、単結晶のケイ素（特開平5-74,463号）、非晶質ケイ素（特開平7-29,602号）、ケイ素を含んだ合金（特開昭63-66,369号：ケイ素が19重量%、同63-174,275号：ケイ素が0.05~1.0重量%、同63-285,865号：ケイ素が1~5重量%）が開示されている。ゲルマニウム・錫・鉛などもリチウムとの間にリチウムがイオン化された金属間化合物を形成する。

【0034】周期律表第13（IIIB）族~15（VB）族の元素、 Al 、 Ga 、 Si 、 Sn 、 Ge 、 Pb 、 Sb 、 Bi の単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドも高容量であり、実用領域でデンドライトの発生がほとんどなく極めて安全性が高い負極材料であることが知られている（特開平5

-174, 818号、同6-60, 867号、同6-275, 267号、同6-325, 765号、同6-338, 324号、EP-615, 295号)。例えば、 Ga_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 $SnSiO_3$ 、 GeS 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 $SnSiS_3$ などが好ましい。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、 Li_2SnO_2 であってもよい。

【0035】無機酸化物、無機硫化物は正極活物質と同様に非晶質が好ましい。さらにSn、Si、Geを中心*

- C-1 $SnSiO_3$
- C-2 $Sn_{0.9}Al_{0.2}B_{0.1}P_{0.2}Si_{0.5}O_{3.6}$
- C-3 $SnAl_{0.4}B_{0.1}Cs_{0.1}P_{0.5}O_{3.6}$
- C-4 $SnAl_{0.4}B_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.5}O_{3.7}$
- C-5 $SnAl_{0.4}B_{0.4}Ba_{0.08}P_{0.4}O_{3.28}$
- C-6 $SnAl_{0.4}B_{0.1}Ba_{0.08}Mg_{0.08}P_{0.3}O_{3.28}$
- C-7 $SnAl_{0.1}B_{0.2}Ca_{0.1}P_{0.1}Si_{0.5}O_{3.1}$
- C-8 $SnAl_{0.2}B_{0.4}Si_{0.4}O_{2.7}$
- C-9 $SnAl_{0.2}B_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.1}Si_{0.5}O_{2.6}$
- C-10 $SnAl_{0.3}B_{0.4}P_{0.2}Si_{0.5}O_{3.5}$
- C-11 $SnAl_{0.3}B_{0.4}P_{0.3}Si_{0.5}O_{4.1}$
- C-12 $SnAl_{0.1}B_{0.1}P_{0.3}Si_{0.6}O_{3.2}$
- C-13 $SnAl_{0.1}B_{0.1}Ba_{0.2}P_{0.1}Si_{0.6}O_{2.9}$
- C-14 $SnAl_{0.1}B_{0.1}Ca_{0.2}P_{0.1}Si_{0.6}O_{2.9}$
- C-15 $SnAl_{0.4}B_{0.2}Mg_{0.1}Si_{0.6}O_{3.2}$
- C-16 $SnAl_{0.1}B_{0.3}P_{0.1}Si_{0.5}O_{3.05}$
- C-17 $SnB_{0.1}K_{0.1}P_{0.1}SiO_{3.65}$
- C-18 $SnB_{0.5}F_{0.1}Mg_{0.1}P_{0.5}O_{3.05}$

【0036】本発明の非晶質酸化物、カルコゲナイドは、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、それぞれ対応する元素の酸化物、カルコゲナイドあるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質酸化物、カルコゲナイドを得るのが好ましい。

【0037】焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。

【0038】降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセス(技報堂出版1987)217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマブレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック(丸善1991)172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続

*とする非晶質酸化物がさらに好ましく、中でも一般式(1)



(式中、 M^1 は、Al、B、P、SiおよびGeから選ばれる少なくとも一種以上の元素、 M^2 は周期律表第1(IA)族元素、第2(IIA)族元素、第3(III A)族元素およびハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、dは0.2以上2以下の数字、eは0以上1以下の数字であり、かつ、 $0.2 \leq d+e \leq 2$ であり、fは1以上6以下の数字を表す)で示される非晶質酸化物であることが好ましい。Snを主体とする非晶質酸化物としてはたとえば次の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

的に取り出してもよい。焼成中に溶融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

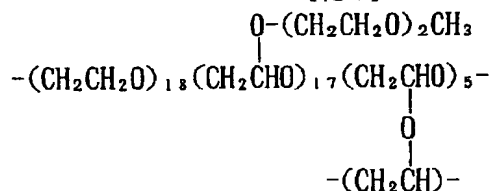
【0039】焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

【0040】本発明の酸化物、カルコゲナイドの平均粒子サイズは0.1~60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉碎時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉碎も必要に応じて行うことが出来る。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分級は乾式、湿式ともに用いることができる。

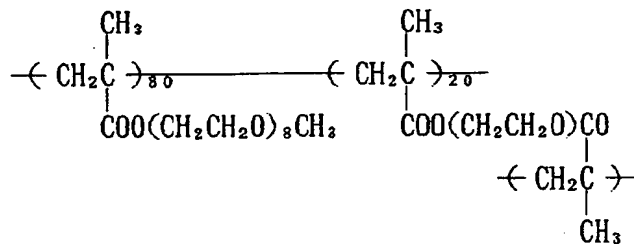
【0041】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出できる。

【0042】炭素材料として好ましいものは、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料であり、面間隔、密度および結晶子サイズの規定された炭素材料（特開昭62-122、066号、特開平2-66、856号、同3-245、473号）、天然黒鉛と人造黒鉛の混合物（特開平5-290、844号）、気相成長炭素材料（特開昭63-24、555号、同63-13、282号、同63-58、763号、特開平6-212、617号）、ピッチ焼成により合成されたメゾフェース炭素材料（特開平5-307、957号、同5-307、958号、同7-85、862号、同8-315、820号）、被覆層を有する黒鉛（特開平6-84、516号）、更には、フェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子残存のボリアセン材料などの炭素材料を挙げることができる。上記炭素材料の形態としては、粒状体、微小球状体、平板状体、繊維状体またはウィスカー状体が好ましく用いられる。

(P-11)



(P-12)



【0047】(B) ビニル基とオリゴ(オキシアルキレン)基を含有する第一のモノマー、ビニル基とカーボネート基、シアノ基から選ばれる極性基を含有する第二のモノマー、複数のビニル基を含有する第三のモノマーの共重合体で、好ましくは第一、第二のモノマーのビニル基としてアクリロイル基、メタクリロイル基から選ばれ

*【0043】ケイ素・ゲルマニウム・錫・鉛の原子を含む化合物、Sn、Si、Geを中心とした非晶質複合酸化物、炭素材料は、それぞれ2種以上組合せて用いることができる。

【0044】本発明の第三の目的である液漏れがなく常温作動可能な非水二次電池は、ゲルポリマー電解質を用いることによって実質的に達成される。本発明のゲルポリマー電解質は、ポリマーネットワーク、少なくとも1種の非プロトン性有機溶媒、リチウム塩で構成される。

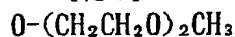
【0045】電解質に含まれる有機ポリマーとしては、以下の(A)～(G)のものが好ましい。

(A) 活性水素を含まない極性基を含有する側鎖を持ち、かつ架橋されている有機ポリマー。

具体的には、ビニル基を架橋基として有するポリアルキレンオキシドや、ポリアルキレンオキシド基を側鎖に有するビニルモノマーとビニル基を二個以上有するモノマーとの共重合体などである。例として以下の物が挙げられる。

【0046】

*【化4】

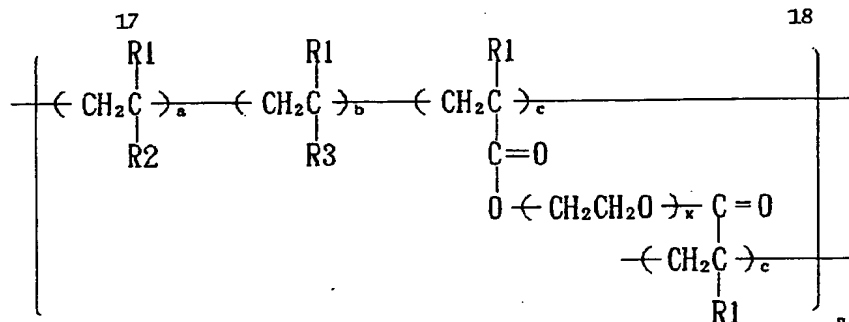


る少なくとも1種の官能基から誘導されている。さらに好ましくは、一般式(2)で表される構造を含有するポリマー。

一般式(2)

【0048】

【化5】



【0049】式中R1は水素原子、炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、R2は一般式(3)で表される構造を含有する基を表す。

一般式(3)

【0050】

【化6】



【0051】式中、R4は炭素数1以上10以下のアルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アルキル基、炭素数1以上10以下のアリアル基又はアラルキル基、炭素数1以上10以下のフッ素化アリアル基を表す。R5は水素原子または炭素数1以上3以下のアルキル基であり、R6はR5と同義である。

【0052】R3は-CN又は一般式(4)で表される構造を含有する基を表す。

一般式(4)

【0053】

【化7】



【0054】x、y、zは同一もしくは異なる1以上20以下の整数であり、a、b、cはそれぞれ第一、第二、第三のモノマーのモル分率(百分率)であり、nは重合度を表す。

20 【0055】以下に本発明のゲルポリマー電解質の構成に好ましいポリマーネットワークに含有される一般式

(2)で表されるポリアクリル酸エステル誘導体およびポリメタクリル酸エステル誘導体を主体とした共重合体を構成する第一、第二、第三のモノマー構造の具体例を示すが、無論これらに限定されるものではない。

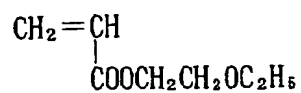
第一のモノマー

【0056】

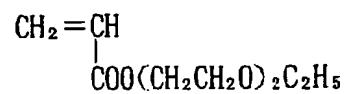
【化8】

19

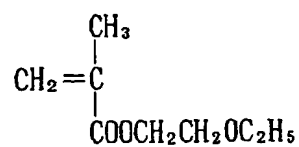
1-1



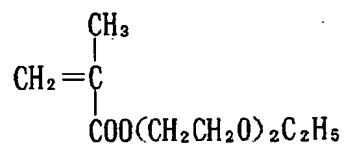
1-2



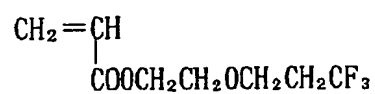
1-3



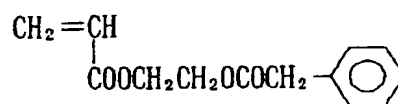
1-4



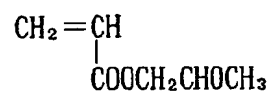
1-5



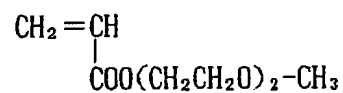
1-6



1-7



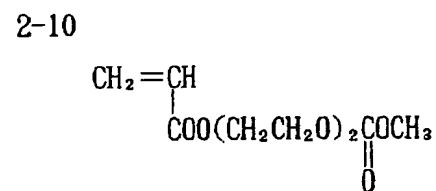
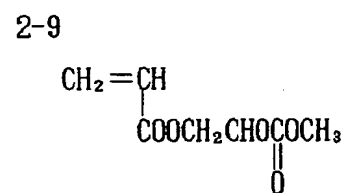
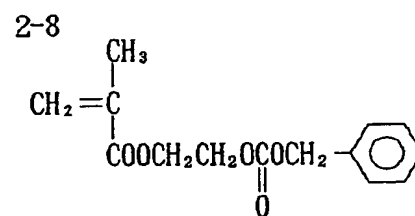
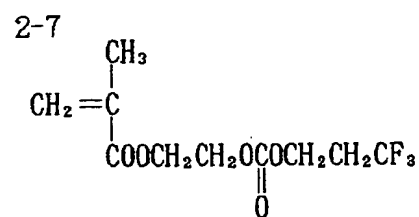
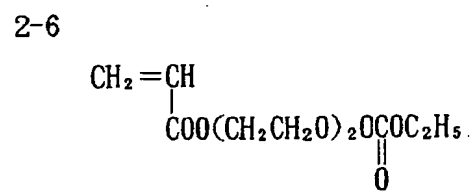
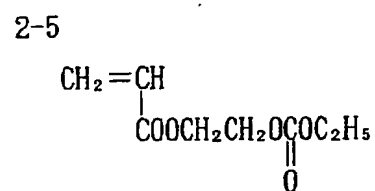
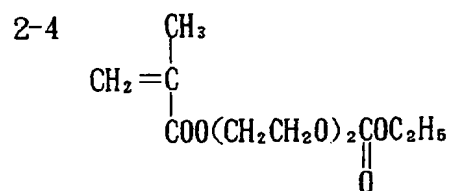
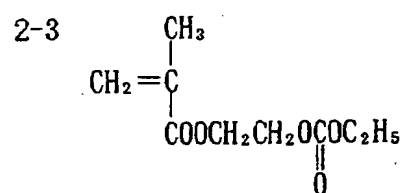
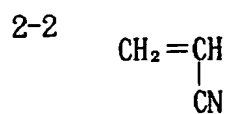
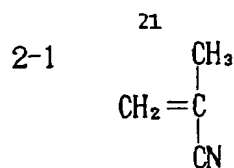
1-8



【0057】第二のモノマー

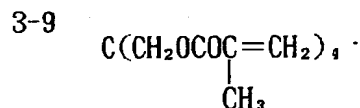
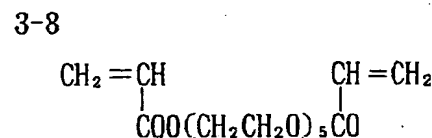
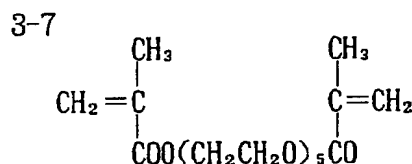
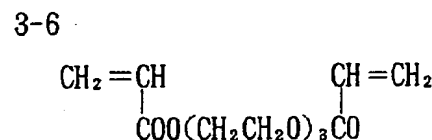
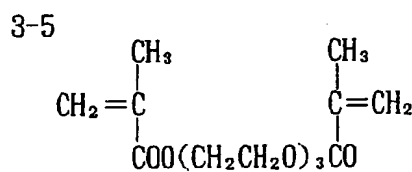
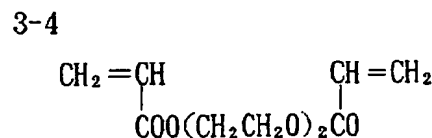
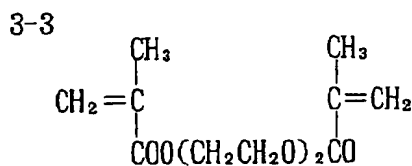
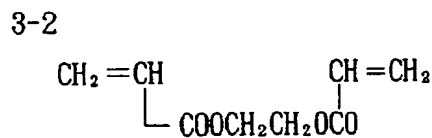
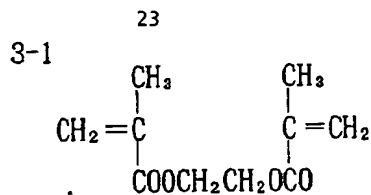
【0058】

【化9】



【0059】 第三のモノマー
【0060】

【化10】



【0061】以下に加熱および、または放射線照射によ 30* 無論これらに限定されるものではない。
 る重合で形成される本発明の一般式(2)で表される構 造単位を主体とした共重合体の具体例を表1に示すが、* 【0062】 【表1】

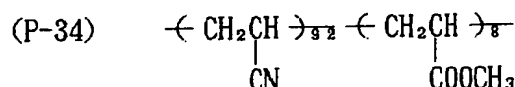
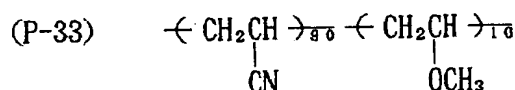
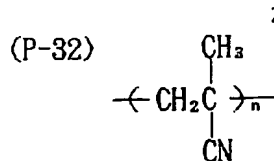
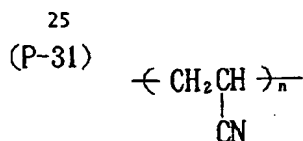
化合物No.	第一モノマー	第二モノマー	第三モノマー	(A)/(B)/(C)
	(A)	(B)	(C)	モル比
P-21	1-1	2-4	3-5	4/3/1
P-22	1-2	2-2	3-3	4/2/1
P-23	1-3	2-6	3-4	2/5/1

【0063】(C) アクリロニトリルまたはメタクリロ
 ニトリルの単独重合体または他の重合可能なモノマーと
 の共重合体。具体的には以下のポリマーが例として挙げ 40

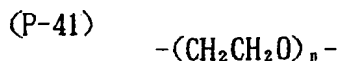
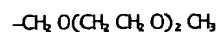
られる。

【0064】

【化11】



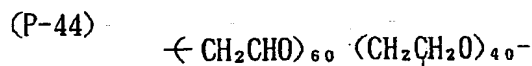
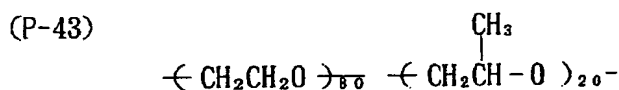
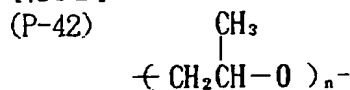
【0065】(D) エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの単独重合体またはそれらの共重合体、または該単独重合体または共重合体に側鎖として



*を有するポリマー。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。

【0066】

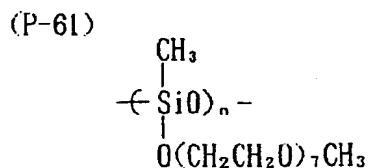
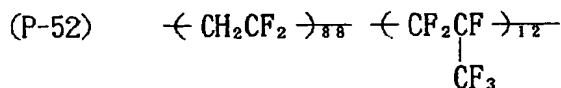
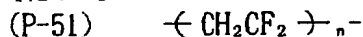
【化12】



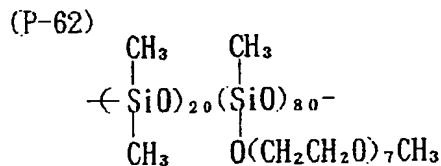
【0067】(E) フッ化ビニリデンの単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体で単独重合体または他の重合可能なモノマーとの共重合体。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。

【0068】

【化13】



※40

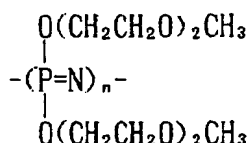


【0071】(G) ポリフォスファゼンまたはその誘導体。具体的には以下のポリマーが例として挙げられる。

【0072】

【化15】

27
(P-71)



【0073】本発明で利用できる非プロトン性有機溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、1,3-ジオキソラン、ジメチルスルフォキシド、リン酸トリエステル（特開昭60-23,973号）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15,771号、同62-22,372号、同62-108,474号、）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290,069号、同62-290,071号）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32,872号）などの1種以上の非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。

【0074】本発明で利用できるリチウム塩は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{F}_3)\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 などの1種以上の塩

を挙げることができる。

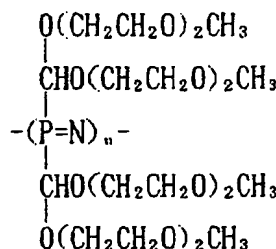
【0075】本発明のゲルポリマー電解質は、
1. ポリマーネットワーク、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒の組合わせて用いる場合
2. ポリマーネットワーク、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒と多孔質膜の組合わせて用いる場合
があり、それぞれ目的によって使い分けられる。

【0076】本発明で用いられる多孔質膜としては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔または隙間のある材料が用いられる。

【0077】本発明の多孔質膜の膜厚は、5μm以上100μm以下、より好ましくは10μm以上80μm以下の微多孔性のフィルム、織布、不織布などの布である。

【0078】本発明の多孔質膜は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリフッ化エチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルが挙げられ、エチレン成分を少なくとも20重量%含むものが好ましく、特に好ましいのは30%以上含むものである。さらにポリエチレンとポリプロピレンポリエチレンとポリ4フッ化エ

(P-72)



チレンを混合溶解して作ったものも好ましい。

【0079】不織布や織布は、糸の径が0.1μmから5μmで、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合ポリマー、エチレン-ブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルブテン共重合ポリマー、エチレン-メチルベンテン共重合ポリマー、ポリプロピレン、ポリ4フッ化エチレン繊維からなるものが好ましい。

【0080】本発明の多孔質膜は、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維や、二酸化珪素、ゼオライト、アルミナやタルクなどの無機物の粒子を含んでいてもよい。

【0081】本発明の電極合剤には、活物質、ゲル電解質（本発明の前述の(A)~(G)の有機ポリマー、非プロトン性有機溶媒、リチウム塩）の他に、導電剤や結着剤、フィラーが添加される。

【0082】導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148,554号）など）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20,971号）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2~15重量%が特に好ましい。

【0083】本発明では電極合剤を保持するための結着剤として、本発明のゲル電解質に使用する有機ポリマーが使用されるが、電解液との親和性のあるフッ素ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、ポリビニルピロリドン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンなどのポリマーなども1種またはこれらの混合物として用いることができる。その結着剤の添加量は、1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0084】フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなど

のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0085】本発明のゲルポリマー電解質は安全性確保のためにセパレーターと併用して使用することが可能である。安全性確保のため併用されるセパレーターは80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

【0086】セパレーターの孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05μmから30μmであり、0.1μmから20μmが好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

【0087】これらのセパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料であっても、2種以上複合化材料であってもよい。特に孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが特に好ましい。

【0088】正・負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体を用いられる。

【0089】正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、特に好ましいのはアルミニウム、アルミニウム合金である。

【0090】負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、特に好ましいのは銅あるいは銅合金である。

【0091】集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラステ、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。厚みは、特に限定されないが、1～500μmである。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも望ましい。

【0092】塗布方法としては、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。その中でもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

【0093】また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、

ドライ後の圧縮された状態で、1～2000μmが好ましい。

【0094】電極シート塗布物の乾燥及び脱水方法は、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせた方法を用いることできる。乾燥温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることが好まし

い。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1～50m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

【0095】正・負の電極シートをセパレーターを介して重ね合わせた後シート状電池を形成するが、巻回などの加工を施してシリンダー電池、角形電池などとすることもできる。これら電池には安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いて安全性の更なる向上を図ることができる。

【0096】缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。

【0097】本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0098】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0099】〔酸化物正極材料の合成例-1〕五酸化バ

ナジウム16.38g、五酸化リン1.42gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で700℃まで昇温した。4時間700℃を保った後、高速回転ロールを用いて急冷することによって、 $V_{1.5}P_{0.2}O_5$ を得た(CMO-1)。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径7.0μmの粉末を得た。これはCuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0100】〔酸化物正極材料の合成例-2〕バナジウム含有金属酸化物は、合成例-1と同様の方法でそれぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し以下に示す化合物を合成した。

$V_{1.5}P_{0.2}O_5$ (CMO-2)

$V_{1.5}P_{0.2}B_{0.1}O_{4.9}$ (CMO-3) *

$SnAl_{0.4}B_{0.3}Cs_{0.1}P_{0.5}O_{3.6}$ (AMO-2)

【0103】〔正極シート作成例-1〕正極材料として、 $V_{1.5}P_{0.2}O_5$ (CMO-1)を42.3重量部、鱗片状黒鉛1.4重量部、アセチレンブラック1.4重量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル2.0重量部を加え、N-メチルピロリドン100重量部を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアルミニウム製のリード板を溶接して、※

表2

正極シート	正 極 活 物 質	
	材料番号	組 成
CA-1	CMO-1	$V_{1.5}P_{0.2}O_5$
-2	-2	$V_{1.5}P_{0.3}O_6$
-3	-3	$V_{1.5}P_{0.2}B_{0.1}O_{4.9}$
-4	-4	TiS ₂

【0106】〔Li貼付多層負極シート作成例-1〕負極活物質として $Sn_{0.4}Al_{0.2}B_{0.3}P_{0.2}Si_{0.5}O_{3.6}$ (AMO-1)を43重量部、導電剤としてアセチレンブラック2重量部とグラファイト2重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリアクリロニトリルを3重量部を加え、N-メチルピロリドン100重量部を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。次にα-アルミナ45重量部、グラファイト7重量部、ポリアクリロニトリル3重量部、N-メチルピロリドン100重量部の割合で混合し、補助層スラリーを得た。負極合剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として厚さ18μmの銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ

*【0101】〔酸化物負極材料の合成例〕一酸化錫80.8g、二酸化ケイ素30g、酸化アルミニウム5.1g、酸化ホウ素10.4g、ピロリン酸錫41.4gを乾式混合し、アルミナ製るつぼに入れ、アルゴン雰囲気下15℃/分で1100℃まで昇温した。1100℃で12時間焼成した後、10℃/分で室温にまで降温し、焼成炉より取り出して、 $Sn_{0.4}Al_{0.2}B_{0.3}P_{0.2}Si_{0.5}O_{3.6}$ (AMO-1)を得た。該化合物を粗粉碎し、さらにジェットミルで粉碎し、平均粒径7.0μmの粉末を得た。これはCuKα線を用いたX線回折法において2θ値で28°付近に頂点を有するブロードなピークを有する物であり、2θ値で40°以上70°以下には結晶性の回折線は見られなかった。

【0102】同様の方法で、それぞれ化学量論量の原料を混合、焼成、粉碎し以下に示す化合物を合成した。

※厚さ105μm、幅54mm×長さ51mmの正極シートを作製した(表2:CA-1)。

【0104】〔正極シート作成例-2〕正極材料として $V_{1.5}P_{0.2}O_5$ (CMO-2)、 $V_{1.5}P_{0.2}B_{0.1}O_{4.9}$ (CMO-3)、および市販のTiS₂ (CMO-4)を使用し、正極電極作成例-1と同様の操作で、表2に示す正極シートを作成した。

【0105】

【表2】

56μm×幅55mmの負極シート前駆体(AN-1V)を作成した。これを長さ52mmに切断後、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点-40℃以下の乾燥空气中で230℃で遠赤外線ヒーターを用いて1時間熱処理を行った。熱処理後の負極シート前駆体に48mm×52mmに裁断した厚さ35μmのリチウム箔(純度99.8%)を貼り付け表3に示す負極シートANL-1Vを作成した。

【0107】〔Li貼付多層負極シート作成例-2〕Li貼付多層負極シート作成例-1と同様に、負極合剤スラリーと補助層スラリーを作成し、負極合剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として厚さ18μmの銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後

カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ $65\mu\text{m}$ ×幅 55mm の負極シート前駆体(AN-1T)を作成した。これを長さ 52mm に切断後、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 230°C で遠赤外線ヒーターを用いて1時間熱処理を行った。熱処理後の負極シート前駆体に $50\text{mm}\times 52\text{mm}$ に裁断した厚さ $35\mu\text{m}$ のリチウム箔(純度99.8%)を貼り付け表3に示す負極シートANL-1Tを作成した。

【0108】〔Li貼付多層負極シート作成例-3〕負極活物質として $\text{SnAl}_{0.4}\text{Bo}_{0.3}\text{Cs}_{0.1}\text{Po}_{0.1}\text{O}_{3.6}$ (AMO-2)を用いてLi貼付多層負極シート作成例-1と同様に $56\mu\text{m}\times 55\text{mm}$ の負極シート前駆体(AN-2V)を作成し、表3に示す厚さ $35\mu\text{m}$ のリチウム箔を貼り付け負極シートANL-2Vを作成した。

【0109】〔Li貼付多層負極シート作成例-4〕負極活物質としてメゾフェースピッチ系炭素材料(ベトカ社)を43重量部、導電剤としてアセチレンブラック2重量部とグラファイト2重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリアクリロニトリルを3重量部を加え、N-メチルピロリドン100重量部を媒体として混練して負極合剤スラリーを得た。次にLi貼付多層負極シート作成例-1と同様に補助層スラリーを作成し、負極合

表3

負極シート	負 極 材 料		Li箔両面貼付重量(g)
	材料番号	組 成	
ANL-1V	AMO-1	$\text{Sn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Bo}_{0.3}\text{Po}_{0.2}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{3.6}$	0.047
ANL-1T	AMO-1	$\text{Sn}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Bo}_{0.3}\text{Po}_{0.2}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{3.6}$	0.052
ANL-2V	AMO-2	$\text{Sn}_{1.0}\text{Al}_{0.4}\text{Bo}_{0.5}\text{Cs}_{0.1}\text{Po}_{0.5}\text{O}_{3.66}$	0.047
ANL-3V	AMC-1	メゾフェースピッチ系炭素材料	0.022
AN-3V	AMC-1	メゾフェースピッチ系炭素材料	0
AN-4V	Li	リチウム箔	0

【0112】〔ゲルポリマー電解質作成例-1〕4/3/1(モル比)の前述の第一モノマー1-1、第二モノマー2-4、第三モノマー3-5の混合物(P-21相当組成)16.5重量部、 LiPF_6 11重量部、2,2'-アゾビス(メチルイソブチレート)1.1重量部、エチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=2:8(重量)71.4重量部を混合して均一溶液とした。本溶液を厚さ $30\mu\text{m}$ の東燃タピルス(株)製不織布TAPYRUS P22FW-0CSを介して塗布した後、 70°C にて5分加熱し厚さ $50\mu\text{m}$ のゲルポリマー電解質膜を得た(PE-1)。

*剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して厚さ $56\mu\text{m}\times 55\text{mm}$ の負極シート前駆体(AN-3V)を作成した。これを長さ 52mm に切断後、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 230°C で遠赤外線ヒーターを用いて1時間熱処理を行った。厚さ $35\mu\text{m}$ のリチウム箔(純度99.8%)を $4.4\text{mm}\times 55\text{mm}$ に切断し、5枚を負極シート前駆体の長さ方向に対して直角に 8mm ピッチで貼り付けし、負極シートANL-3Vを作成した。

【0110】〔比較電池用負極シートの作成例〕後述の比較例の電池用負極シートとして表3に示す次の2種のシートを作製した。すなわち、負極シート作成例-4で圧縮成形して作成した厚さ $56\mu\text{m}\times 55\text{mm}\times$ 長さ 50mm の負極シート前駆体を露点 -40°C 以下の乾燥空気中で、端部にニッケル製のリード板を溶接した後、 230°C で1時間熱処理し、これをリチウム箔を貼付することなく負極シート(AN-3V)とした。また、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で厚さ $100\mu\text{m}$ のリチウム箔を幅 $52\text{mm}\times$ 長さ 50mm に切断し、端部にニッケルのリード板を溶接し負極シートとした(AN-4V)。

【0111】

【表3】

【0113】〔ゲルポリマー電解質作成例-2〕4/2/1(モル比)の前述の第一モノマー1-2、第二モノマー2-2、第三モノマー3-3の混合物(P-22相当組成)の16.5重量部をゲルポリマー電解質作成例-1と同様に、厚さ $50\mu\text{m}$ のゲルポリマー電解質膜を得た(PE-2)。

【0114】〔ゲルポリマー電解質作成例-3〕2/5/1(モル比)の前述の第一モノマー1-3、第二モノマー2-6、第三モノマー3-4の混合物(P-23相当組成)の16.5重量部をゲルポリマー電解質作成例-1と同様に、厚さ $50\mu\text{m}$ のゲルポリマー電解質膜を得た(PE

-3)。

【0115】〔ゲルポリマー電解質作成例-4〕ポリアクリロニトリル16.5重量部、LiPF₆11重量部、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=2：8（重量）71.4重量部を混合して均一溶液とした。本溶液を厚さ30μmの東燃タビルス（株）製不織布TAPYRUS P22FW-OCSを介して塗布後、冷却し厚さ50μmのゲルポリマー電解質膜を得た。これを幅60mm×長さ54mmに裁断した（PE-4）。

【0116】〔ゲルポリマー電解質作成例-5〕フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（88／12、モル比）16.5重量部を用いて、作成例-4と同様に、幅60mm×長さ54mm×厚さ50μmのゲルポリマー電解質膜を得た（PE-5）。

【0117】図1は、シート電池の概念図を示す。

【0118】〔実施例-1〕負極シート、正極シートはそれぞれ露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で30分脱水乾燥した。ドライ雰囲気中で、幅54mm×長さ49mmの脱水乾燥済み正極シート（CA-1）、幅60mm×長さ60mmに裁断したゲルポリマー電解質膜（PE-1）、幅55mm×長さ50mmの脱水乾燥済みLi貼付多層負極シート（ANL-1V）の順で積層し、ポリエチレン（50μm）-ポリエチレンテレフタレート（50μm）のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し4縁を真空下で熱融着して密閉し、シート型電池（B-1）を作成した。

【0119】作成したシート型電池（B-1）は常温で60mAで1.0Vまで放電した後、40℃で1日放置する。充電は4.0Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間経過するまで4.0Vで一定に保つように定電流を制御した。放電は常温で60mAで1.0Vまで定電流で実施した。そのときの放電容量および平均放電電圧の結果、150サイクル後の負極表面のデンドライト発生を目視観察結果を表5に示す。

表4

	シート電池	正極シート	負極シート	ゲルポリマー電解質膜
実施例-1	B-1	CA-1	ANL-1V	PE-1
-2	-2	-2	-1V	-2
"	-3	-3	-2V	-3
"	-4	-1	-3V	-5
-3	-5	-4	-1T	-4
比較例-1	BR-1	CA-1	AN-3V	-1
-2	-2	-1	-4V	-1

【0124】

*【0120】〔実施例-2〕実施例-1と同様に、正極シート、Li貼付多層負極シート、ゲルポリマー電解質膜を表4のように組合せたシート電池B-2、3、4を作成し、実施例-1と同様に、60mAで1.0Vまで放電した後1日間放置してから充放電を実施し、それらの放電容量および平均放電電圧の結果、150サイクル後の負極表面のデンドライト発生を目視観察結果を表5に示す。

【0121】〔実施例-3〕実施例-1と同様に、正極シート、Li貼付多層負極シート、ゲルポリマー電解質膜を表4のように組合せたシート電池B-5を作成し、常温で60mAで1.4Vまで放電した後、常温で1日放置する。充電は2.8Vまで定電流で充電し、充電開始から2.5時間経過するまで2.8Vで一定に保つように定電流を制御した。放電は常温で60mAで1.4Vまで定電流で実施した。そのときの放電容量および平均放電電圧の結果、150サイクル後の負極表面のデンドライト発生を目視観察結果を表5に示す。

【0122】〔比較例-1〕ドライ雰囲気中で、幅55mm×長さ50mmの負極シート（AN-3V）、幅54mm×長さ49mmの脱水乾燥済み正極シート（CA-1）および幅60mm×長さ60mmに裁断したゲルポリマー電解質膜（PE-1）を表4のように組合せて積層した後、ポリエチレン（50μm）-ポリエチレンテレフタレート（50μm）のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し4縁を真空下で熱融着して密閉し、シート型電池（BR-1）を作成して、実施例-1と同条件で放電容量等を評価した結果を表5に示す。

〔比較例-2〕負極シートAN-4Vを使用して比較例-1と同様に表4の構成のシート電池BR-2を作成した後、実施例-1と同条件で電池性能を評価した結果を表5に示す。

【0123】

〔表4〕

〔表5〕

37
表5

38

	シート電池	放電容量 (mAh)	平均放電 電圧(V)	電極付リチウム 発生目視観察
実施例-1	B-1	80	2.6	発生なし
-2	-2	76	2.6	"
"	-3	78	2.6	"
"	-4	65	2.7	"
-3	-5	92	1.8	"
比較例-1	BR-1	充放電不可	-	-
-2	-2	82	2.7	発生

【0125】実施例-1、2から、本発明の電池は150サイクル後においても、負極表面のリチウムデンドライトの発生は認められず、比較例-2のLi金属負極を有する電池と遜色ない放電容量が得られることが明らかである。

【0126】比較例-1の結果は、実施例-1、2と同じ正極シートを用いても、充放電に関与するリチウムを主体とした金属箔があらかじめ貼付されていない炭素負極材料含有負極シートと組合せると全く電池として作動せず、リチウムを主体とした金属箔貼付の必要性を示している。比較例-2の結果は、実施例-1、2および比較例-1と同じ正極シートを、リチウム箔負極と組み合*

*わせることによって、放電容量は得られるものの、充放電によってリチウムデンドライトが発生するため、安全性の懸念があることを示している。

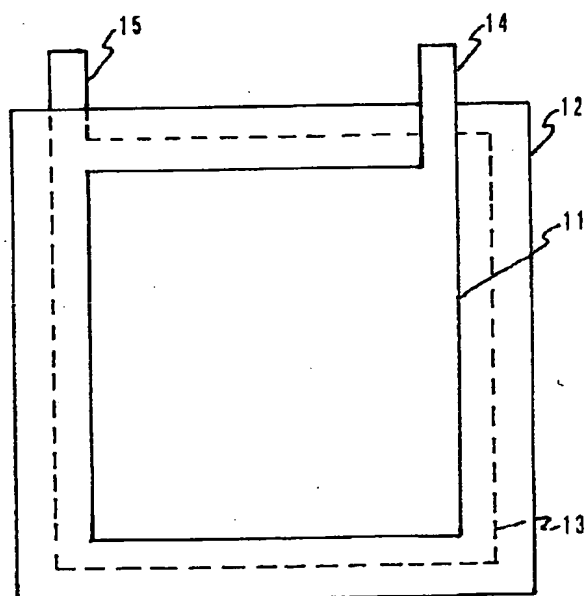
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシート型電池の概念図を示したものである。

【符号の説明】

- 11 正極シート
- 12 高分子固体電解質
- 13 負極シート
- 14 正極端子
- 15 負極端子

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) SH003 AA01 AA10 BA03 BB01 BB02
BB04 BB05 BB06 BB12 BC01
BC02 BC05 BC06 BD00
SH014 AA02 BB06 CC01 EE01 EE05
EE07 EE10 HH00
SH029 AJ02 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL03 AL06 AL07 AL12 AL18
AM00 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 BJ04 CJ08 CJ22
DJ04 DJ07 DJ08 DJ15 DJ16
DJ17 DJ18 HJ02 HJ12